

mal mit je einem Mol (in der betreffenden angewandten Substanz enthaltene)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geäugt wurden. In Spalte 2 sind die Temperaturen, die bei der Reaktion angewandt wurden, angenähert aufgeführt. Die dritte Spalte zeigt, wieviel Mole Soda bezogen auf je ein Mol angewandtes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter Kohlensäureabgabe reagiert hatten. Aus der vierten Spalte ist zu ersehen, wieviel Prozent der ursprünglich angewandten Tonerde bei der Reaktion in wasserlösliche Form übergegangen war. Die fünfte Spalte gibt Aufschluß über die Natur des nach der Reaktion aus der Schmelze mit Wasser herausgelauften Aluminates, indem sie angibt, in welchem molekularen Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  in der Aluminatlösung vorhanden waren.

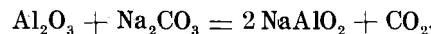
Was zunächst das Verhalten von eisenhaltigem Bauxit (Nr. 1 und 2) und eisenfreiem Bauxit (Nr. 3—10) anbelangt, so sieht man, daß der Eisengehalt keinen nennenswerten Einfluß auf die Reaktion ausübt.

Betrachtet man die Zahlen der Spalte 3, so sieht man, daß alle untersuchten Tonerdeformen ohne Unterschied — sofern nur die Reaktionstemperatur nicht unter  $950^\circ$  lag — auf je ein Mol angewandtes Aluminiumoxyd ein Mol Natriumcarbonat unter Kohlendioxydabgabe verbraucht haben, wie es nach der Literatur auch zu erwarten war<sup>1)</sup>. Dagegen zeigen die in Spalte 4 und 5 zusammengestellten Untersuchungsergebnisse, daß die beiden Gruppen Bauxit und  $\text{Al}^{III}$ -Hydrat einerseits und  $\text{AlO}_2'$ -Hydrat andererseits sich hinsichtlich des Aufschlusses und der Zusammensetzung der aus den Schmelzen gelösten Aluminate wesentlich verschieden verhalten haben.

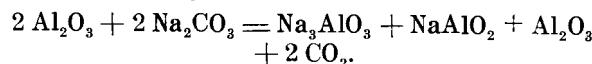
Bei Bauxit und  $\text{Al}^{III}$ -Hydrat findet man, daß der Aufschluß des angewandten Aluminiumoxydes in allen Fällen — sofern nur die Temperatur um  $950^\circ$  und darüber lag — angenähert 100%ig war. In den aus den betreffenden Schmelzen erhaltenen Aluminatlösungen war — unabhängig vom Aufschluß — das molekulare Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$  angenähert wie 1:1.

Dagegen sieht man, daß bei Anwendung von  $\text{AlO}_2'$ -Hydrat selbst bei Temperaturen von  $950^\circ$  der Aufschluß der angewandten Tonerde nicht über 50% ging und sich erst bei Temperaturen über  $950^\circ$  100% nähert. In den entsprechenden Aluminatlösungen wurde ganz im Gegensatz zu denen der Formen 1 und 2 in den Versuchen, bei denen der Aufschluß nicht über 50% gegangen war, das molekulare Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$  angenähert wie 1:2 gefunden. Erst wenn der Aufschluß durch Erhöhen der Temperatur über 50% hinaus bis an nähernd 100% stieg (Nr. 28—32), ging in der betreffenden

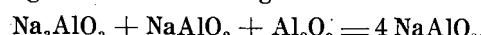
Reaktion gegenüber gleich verhalten. Bauxit und  $\text{Al}^{III}$ -Hydrat reagieren nach der bekannten Gleichung:



Betrachten wir dagegen die Ergebnisse der Versuche mit  $\text{AlO}_2'$ -Hydrat, so finden wir, daß bei Temperaturen von nicht über  $950^\circ$  die Reaktion zunächst nach etwa folgender Gleichung verlaufen sein muß:



Bei über  $950^\circ$  steigender Temperatur geht dann aber die Reaktion weiter, indem dann wahrscheinlich die Reaktionsprodukte der ersten Reaktion miteinander weiter reagieren etwa wie folgt:



Diese Reaktion ist allerdings erst vollständig bei  $1200^\circ$ .

Eine eindeutige Erklärung für dieses verschiedene Verhalten der beiden Tonerdegruppen hat sich bisher noch nicht finden lassen. Meines Erachtens liegt aber die Vermutung nahe, daß der Grund für das unterschiedliche Verhalten der beiden Tonerdegruppen in einer verschiedenen Struktur der den beiden Gruppen zugrunde liegenden Aluminiumoxyde zu suchen ist.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß der unaufgeschlossene Rückstand des Versuches Nr. 24 in einem besonderen Versuche nochmals mit Natriumcarbonat bei einer Temperatur von etwa  $950^\circ$  geäugt wurde, mit dem folgenden Resultat:

Angewandt auf 1 Mol $\text{Al}_2\text{O}_3$	Temperat. Grad	Es haben rea- giert auf 1 Mol angewandtes $\text{Al}_2\text{O}_3$		Aufschluß Prozent	In der Lösung der Schmelze befinden sich auf 1 Mol $\text{Al}_2\text{O}_3$ Mole $\text{Na}_2\text{O}$
		Mole $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Mole $\text{Na}_2\text{O}$		
1 über	950	1,05	60	60	1,76

Man sieht, daß sich die Eigenart des ursprünglich angewandten Materials oder die Struktur dessen Aluminiumoxydes durch das erste Glühen mit Soda keineswegs irgendwie verändert hat, denn das Reaktionsergebnis ist auch hier das gleiche wie beim ersten Glühen.

#### Zusammenfassung:

1. Es wird gezeigt, daß sich nicht alle Tonerdeformen beim Glühen mit Soda gleich verhalten.

2. Es wird an Hand der Versuchsergebnisse die Vermutung ausgesprochen, daß dies verschiedene Verhalten seinen Grund in einer Strukturverschiedenheit der den untersuchten Tonerdeformen zugrunde liegenden Aluminiumoxyde hat.

[A. 202.]

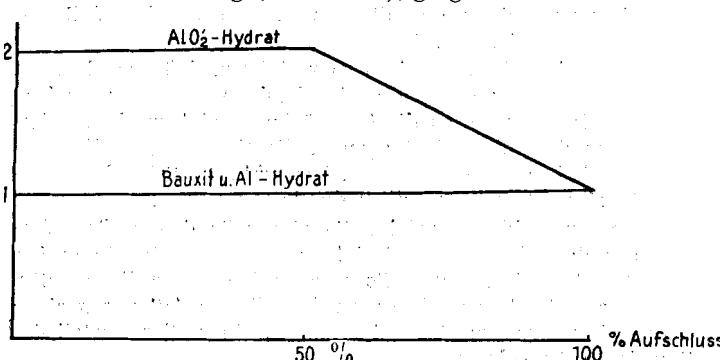
### Beiträge zur Kenntnis der Aluminatzemente.

Von G. AGDE und R. KLEMM.

Mitteilung aus dem chem.-techn. und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 12. Okt. 1925.)

Im Gegensatz zu Frankreich wird in Deutschland bisher noch wenig Schmelzzement hergestellt. Der Grund dafür soll unter anderm in dem Mangel an brauchbaren inländischen Bauxiten liegen, die als Hauptrohstoff dafür in Frage kommen. Deutschland besitzt nur im Vogelsberg abbauwürdige Lager, aber die Ungleichmäßigkeit und der geringe Gütegrad im Verhältnis zu den ausländischen Bauxiten haben die unbewiesene Behauptung bisher un-



Aluminatlösung das molekulare Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$  von 1:2 über die Zwischenwerte umgekehrt proportional der Aufschlußhöhe in das Verhältnis 1:1 über.

Die Versuche haben also gezeigt, daß sich tatsächlich nicht alle Tonerdeformen beim Glühen mit Soda die-

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, Bd. II, Abt. 2, S. 672.

widersprochen gelassen; es ist deshalb die Hauptaufgabe der nachstehenden Arbeit, zahlenmäßige Belege für die Brauchbarkeit oder Nichtbrauchbarkeit der Vogelsberger Bauxite zu erbringen.

Bei dem Studium der Literatur über die Schmelzzemente wurde gefunden, daß — im Gegensatz zu dem Portlandzement — noch eine Reihe von Fragen zu beantworten sind, die für die Beurteilung und für die Kenntnis der Schmelzzemente wichtig sind. Die Tatsache, daß diese Fragen noch offen sind, ist deshalb erstaunlich, weil die Literatur beweist, daß die Schmelzzemente nicht so neu sind, wie allgemein angenommen wird. Im Gegenteil, bereits bei der Erforschung des Portlandzementes sind schon viele Vorarbeiten für die Schmelzzemente oder Aluminatzemente, wie sie auch genannt werden, geleistet worden.

Es zeigt sich, daß das Studium der Aluminatzemente schon so alt ist wie der Portlandzement, daß bei Beginn der Herstellung hydraulischer Mörtel im großen Maßstab diese Verbindungen bereits studiert wurden. Es waren dies aber meist qualitative Zusammenstellungen mit schwankenden Ergebnissen. Die Ursache dieses Schwankens dürfte wohl in der technischen Unvollkommenheit der damaligen Arbeitsweisen liegen; erst als es in neuerer Zeit gelang, mit höheren Temperaturen die fraglichen Verbindungen und Gemenge herzustellen, wurden auch die Ergebnisse einheitlicher.

Erst F r e m y<sup>1)</sup> und gleichzeitig mit ihm M i c h a e l i s<sup>2)</sup> stellten tatsächlich geschmolzene Verbindungen genau bekannter Zusammensetzung her, bei denen beide ein vorzügliches Erhärtungsvermögen und hohe Widerstandsfähigkeit feststellten. Die günstigsten Verhältnisse der Zusammensetzung, die beide angeben, sind die gleichen, so daß diese Verhältnisse für die brauchbaren Produkte festgelegt waren.

Noch einige Arbeiten, die sich mit dem Gebiet der kalkreichen Aluminate befassen, führten zu keinem Ergebnis<sup>3)</sup>.

Die bisherigen Arbeiten hatten sich nur mit der qualitativen Untersuchung auf Erhärtungsvermögen und der Feststellung der Mengenverhältnisse der Komponenten befaßt. Der erste, der bei genauer Untersuchung der Zusammensetzung auch zahlenmäßig die Festigkeiten prüfte, war O. Schott<sup>4)</sup>. Diese häufig zitierte Arbeit ist das Anfangsglied einer Reihe ähnlicher Arbeiten, die sich aber stets nur zwecks Untersuchung und Erforschung der Portlandzemente mit den Aluminaten befaßten. Killig<sup>5)</sup> und E n d e l l<sup>6)</sup> geben in ihren Arbeiten die Grenzen, innerhalb deren die brauchbaren Produkte liegen. Die bekannten Arbeiten von S h e p h e r d, R a n k i n und W r i g h t<sup>7)</sup>, J ä n e c k e und R. G r ü n<sup>8)</sup> geben eine genaue Übersicht über die Verhältnisse im Dreiecksdigramm CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. In der letztgenannten Arbeit sind die Ergebnisse durch genaue mikroskopische Darstellungen ergänzt worden.

Diese Arbeiten verfolgen schon das Ziel, das F r e m y und M i c h a e l i s bereits gewiesen haben, nämlich, die Verwertung solcher Aluminate als Baustoff. Wenn auch

neuerdings der Amerikaner S p a k m a n n<sup>9)</sup> und der Franzose B i e d als Erfinder des Aluminatzementes gelten wollen, so steht doch fest, daß die Erkenntnis dieser Zemente schon beträchtlich älter ist; die großen südfranzösischen Bauxitlager haben es dagegen ermöglicht, daß dort schon während des Krieges die ersten Aluminatzemente technisch hergestellt werden konnten. Über das Verfahren selbst ist wenig bekannt<sup>10)</sup>. Aus den spärlichen Mitteilungen geht hervor, daß diese Zemente entweder in Wassermantelkupolöfen oder in Elektrohochöfen erschmolzen werden, wobei ganz ähnlich wie bei dem Hochofenprozeß verfahren wird.

Da die verschiedenen kurzen Arbeiten und Mitteilungen<sup>11)</sup> über diese Zemente sich in der Hauptsache mit deren technischen und physikalischen Konstanten befassen, sollte hier zunächst geprüft werden, ob sich auch die deutschen Bauxite des Vogelbergs für diese Fabrikation eignen. —

Außer der Verwendbarkeit der Vogelsberger Bauxite sind gleichzeitig folgende Probleme zu lösen versucht worden:

1. Soweit die ausgeführten Untersuchungen es zuließen, in Anlehnung an die E n d e l l s e n Versuche die Grenzen der technischen Aluminatzemente im Dreiecksdigramm festzulegen;
2. die chemische und kristallographische Struktur festzustellen;
3. die Beziehungen zum Portlandzement zu bestimmen und
4. die Vorgänge beim Erhärten und Abbinden dieser Zemente zu klären.

#### Arbeitsweise.

Abweichend von der meist üblichen Arbeitsweise sollten hier möglichst technische Methoden in Anwendung kommen. Es mußten deshalb Tiegelöfen wegfallen, da in der Technik Kupolöfen oder Elektroöfen, ähnlich den Elektrohochöfen, benutzt werden. Die einfachste Lösung war Niederbringen der Schmelzen durch direkte Lichtbogenerhitzung; sie ist hier auf Grund von Vorversuchen ausschließlich benutzt worden.

Der angewandte Ofen bestand aus zwei wattenartig ausgehöhlten Dynamidonformsteinen, die aufeinander gesetzt werden konnten. Seitliche Öffnungen des unteren „Wannensteinen“ dienten zum Einführen der Kohleelektroden. Durch eine Öffnung in der Decke des oberen Steines, in die ein Trichter eingesetzt wurde, konnte der Vorgang beobachtet, und der Ofen während des Betriebes beschickt werden. Später wurden Decksteine verwendet, in deren 10 cm starke Decke der Trichter eingefügt war. Dieser Ofen ließ einen Einsatz von 200 g zu und wurde mit einem Strom von 140 Volt und 70–120 Amp. betrieben.

Es wurde beim Schmelzen so verfahren, daß, nachdem ein Teil des Einsatzes durch die strahlende Wärme geschmolzen war, die Kohlen nahe an die Oberfläche geneigt wurden. Hierbei schlug dann der Lichtbogen in die Schmelze, ähnlich wie bei dem Elektrostahlofen nach H é r o u l t, die Schmelzen wurden dabei rasch und gründlich durchgeschmolzen.

Das Dynamidonmaterial hatte einerseits den großen Vorteil, aus demselben Rohmaterial zu bestehen wie ein großer Teil der Schmelze, anderseits war es bei hoher Feuerfestigkeit sehr widerstandsfähig gegen Angriffe, so daß nur geringe Verunreinigungen zu befürchten waren, ein großer Vorteil des tiegellosen Schmelzens.

<sup>1)</sup> C. r. 60, 993 ff. [1865].  
<sup>2)</sup> Hydr. Mörtel, Leipzig 1869, S. 35 ff.

<sup>3)</sup> W a g n e r s Jahresber. 13, 410 ff. [1867]; T. I. Z. 1882,

177 ff.; Ann. d. Mines 1887, II, 345 ff.; Gazz. Chim. 1889.

<sup>4)</sup> Dissert. Heidelberg 1906.

<sup>5)</sup> Protokolle 1913, 408.

<sup>6)</sup> Prot. 1919.

<sup>7)</sup> Z. anorg. Ch. 71, 19 [1911].

<sup>8)</sup> Zement 1923, 3.

<sup>9)</sup> Proc. f. Test. Mat. 1910, 10, D. R. P. 234 867, Kl. 80 b, 1908.

<sup>10)</sup> T. I. Z. 1923, S. 325; Beton und Eisen 1922, S. 275, 1923, S. 271.

<sup>11)</sup> Zement 1923, S. 49; 142; 1924, S. 67; Bauing. 1923, S. 2; T. I. Z. 1923, S. 325; 1924, S. 249 u. a. O.

Die Schmelzen wurden aus Mischungen hergestellt, die auf Grund ihrer unten folgenden Analysenzahlen gemischt waren.

Bauxit	und	Kalk	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	32,40 %	CaO	50,30 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	31,51 "	$\text{CO}_2$	41,84 "
$\text{SiO}_2$	12,34 "	$\text{SiO}_2$	2,60 "
$\text{TiO}_2$	4,26 "	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,05 "
CaO	0,52 "	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,09 "
Wasser	18,98 "	CaO	0,47 "
		MgO	0,29 "
		Graphit	0,30 "
			100,00 %

Die Mischungen wurden berechnet nach den Erfahrungen von Endell, Killig, Grün u. a. und nach Analysen technischer Aluminatzemente, die in verschiedenen Arbeiten mitgeteilt sind und in Tabelle 1c zusammengestellt sind. Es wurde begonnen mit einem Verhältnis von  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$  von 45:45% des Gewichts der Mischung. Dann wurde die Menge von CaO verringert zugunsten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bis bei  $K_4$  mit 60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  das Maximum erreicht war.  $K_5$  liegt nach dem anderen Extrem zu mit 45% CaO:35%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die restlichen Mischungen liegen in dieser Gegend.

$K_1 = 45\%$	CaO	45 %	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$K_2 = 30\%$	"	45 %	"
$K_3 = 45\%$	"	55 %	"
$K_4 = 35\%$	"	60 %	"
$K_5 = 45\%$	"	35 %	"
$K_6 = 35\%$	"	35 %	"
$K_7 = 47,5\%$	"	30 %	"
$K_8 = 40\%$	"	40 %	"
$K_9 = 50\%$	"	35 %	"

Da gleichzeitig verschiedene andere Einflüsse mit studiert werden sollten, nämlich der Einfluß der Erstarrung und des Gehaltes an Eisenoxyd, wurde von jeder Mischung ungefähr die Hälfte langsamer Abkühlung überlassen, die andere Hälfte möglichst schnell abgeschreckt.

Um den Einfluß des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehaltes zu untersuchen, wurde den Mischungen so viel Kohle zugesetzt, als der fünfachen, theoretisch zur Reduktion notwendigen Menge entsprach, da unter Umständen starker Abbrand zu erwarten war. Auf diese Weise entstanden vier Reihen von Schmelzen, aus jeder Mischung vier Produkte.

1. Die reduzierten langsam abgekühlten Schmelzen,
2. die reduzierten abgeschreckten Schmelzen,
3. die nicht reduzierten langsam gekühlten Schmelzen,
4. die nicht reduzierten abgeschreckten Schmelzen.

Bei den nicht reduzierten Schmelzen war das Eisenoxyd als saurer Bestandteil angenommen und zu dem Aluminiumoxyd gerechnet worden.

Da zwecks besserer Mischung alle Bestandteile gemahlen waren, wurde so agglomeriert, daß mit sehr wenig Wasser die

Mischungen angerührt und die so gebildeten Klumpen über Nacht getrocknet wurden.

Der Einsatz wurde in der oben beschriebenen Weise niedergeschmolzen, wobei natürlich sorgfältig vermieden wurde, daß die Elektroden die Schmelze berührten, da sonst Elektrolyse eingetreten wäre.

Die Schmelzen waren im allgemeinen recht dünnflüssig, so daß sich bei den reduzierten das Eisen als Regulus sammeln konnte. Nur bei einigen besonders zähen blieb es suspendiert.

Während des Schmelzvorganges trat natürlich lebhafte Gasentwicklung ein, besonders bei den reduzierten Schmelzen, bei denen das Kohlenoxyd mit großer Flamme aus dem Ofen schlug.

Die langsam abgekühlten Schmelzen erstarnten in großen Klumpen, die sich sehr gut aus der Wanne entfernen ließen, da die äußere Schicht des Einsatzes nicht mit schmolz und so das Anbacken verhinderte.

Das Abschrecken mußte meistens in der Wanne vorgenommen werden, zwar eine brutale Behandlung der Ofensteinen, die diese aber recht gut vertrugen, denn es konnten in einer Wanne ungefähr 20 Schmelzen hergestellt werden. Die Mischungen schmolzen alle zwischen 1400—1600 °. Nach dem Erstarren wurde mit der Stahlbürste das anhaftende ungeschmolzene Material entfernt und die Stücke zerschlagen. Bei den reduzierten Schmelzen wurden nun die größeren Eisenstücke ausgelesen, dann wurde alles im Stahlmörser zerkleinert und zuletzt in einer kleinen Kugelmühle vermahlen.

Nach dem Mahlen wurde durch ein Sieb von 4900 Maschen/qcm abgesiebt, wobei die größte Menge des noch nicht entfernten Eisens auf dem Sieb zurückblieb. Der Rest wurde aus dem Mehl mittels eines Hufeisenmagneten entfernt.

Die Mehle zeigten entsprechend dem Aussehen der Schmelzen meist graubraune Farbe, die reduzierten waren hellblau bis blaugrau.

### Untersuchung der Zemente.

#### a) Die chemische Zusammensetzung.

Bestimmt wurde in den Zementen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Summe ergab, wie die Tabelle I a zeigt, stets rund 100 %, es waren also sämtliche Bestandteile erfaßt.

Das FeO wurde in einem gesonderten Aufschluß durch Titration mit  $\frac{1}{10}\text{n KMnO}_4$  bestimmt.

Die Gewichtsprozente der Analyse ergeben sich aus Tabelle Ia und den Diagrammen 1 und 3.

Es fällt bei Betrachtung dieser Diagramme auf, daß die Analysenprodukte meist beträchtlich von den Punkten der Mischung abweichen, besonders bei den Zementen mit hohem Gehalt an Sesquioxiden.

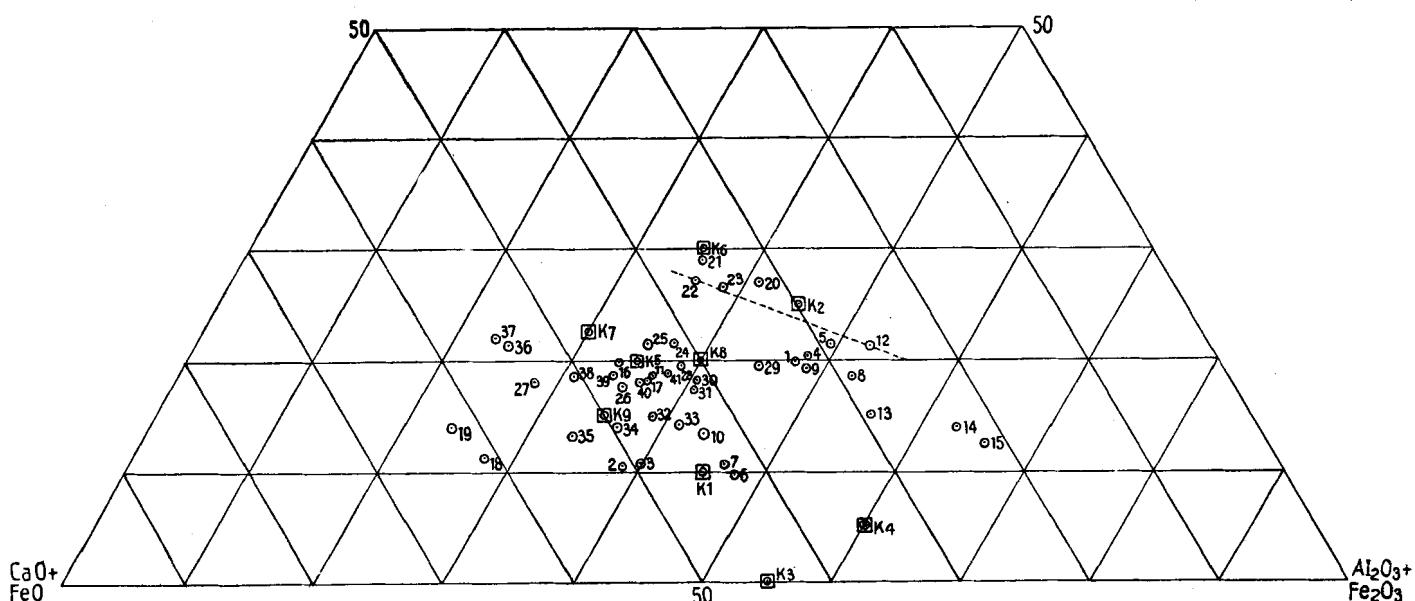


Diagramm 1. Gewichtsprozente der eigenen Schmelzen (Tabelle I a).

Tabelle Ia.  
Analysen in Gewichtsprozenten.

Lauf. Nummer		SiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Summe	Wasserbedarf in Prozenten			
								H <sub>2</sub> O	1/2 n NaOH	6 m n	Zucker
1	K <sub>1</sub>	Ia	20,85	1,96	30,95	5,97	41,29	100,52	30	—	—
		Ib									
2	IIa	10,81	3,65	47,32	18,78	19,92	100,48	25	32	—	—
3	IIb	10,04	1,61	47,87	19,79	20,11	100,42	25	28	—	—
4	K <sub>3</sub>	Ia	20,74	1,50	30,15	11,21	36,95	100,55	31	29	29
		Ib	20,89	1,96	27,22	5,50	43,90	99,47	30	29	29
5	IIa	10,52	3,66	38,91	20,52	27,26	100,81	31	28	—	—
6	IIb	10,91	1,95	41,00	24,23	22,44	100,53	30	28	—	—
7	K <sub>8</sub>	Ia	18,61	0,88	28,13	12,24	40,20	100,06	30	30	28
		Ib	19,80	1,20	31,24	7,40	41,24	100,88	30	30	29
9	IIa	12,62	0,82	42,75	27,09	16,15	99,43	30	28	—	—
10	IIb	18,50	3,67	41,12	22,31	14,62	100,22	30	28	—	—
11	K <sub>4</sub>	Ia	21,50	1,01	25,36	4,04	48,47	100,38	32	31	29
		Ib	15,02	0,91	28,41	7,52	48,06	99,92	36	35	32
13	IIa	15,06	2,41	20,80	28,10	34,71	101,08	27	28	—	—
14	IIb	12,92	0,89	20,91	28,77	36,76	100,45	25	27	—	—
16	K <sub>5</sub>	Ia	19,20	0,92	45,53	10,79	23,02	99,46	28	—	—
		Ib	18,75	1,06	44,14	8,50	28,28	100,73	35	—	—
17	IIa	11,23	1,23	60,02	17,05	10,58	100,11	45	—	25	—
18	IIb	12,74	0,98	61,44	15,86	7,88	98,90	45	—	28	—
20	K <sub>6</sub>	Ia	27,62	0,57	31,45	12,73	28,27	100,64	31	29	28
		Ib	28,15	0,84	34,98	10,07	25,14	99,18	31	29	29
21	IIa	27,49	0,77	35,29	15,96	20,88	100,39	30	29	—	—
23	IIb	27,05	1,02	34,05	17,31	21,08	100,51	29	29	—	—
24	K <sub>7</sub>	Ia	22,15	0,84	40,42	7,86	29,41	100,73	30	31	28
		Ib	21,78	1,24	42,18	5,64	29,53	100,37	28	28	28
26	IIa	18,23	0,72	46,61	16,09	19,01	100,66	27	31	—	—
27	IIb	18,13	1,08	52,97	16,93	11,24	100,35	28	28	—	—
28	K <sub>8</sub>	Ia	19,91	0,84	41,02	13,28	25,59	100,64	31	30	28
		Ib	19,83	0,31	35,56	7,70	37,05	100,55	29	30	28
30	IIa	18,25	0,90	40,32	19,13	21,54	100,14	28	29	—	—
31	IIb	17,62	0,73	41,20	18,20	22,45	100,20	30	29	—	—
32	K <sub>9</sub>	Ia	15,04	0,32	46,02	3,98	34,85	100,21	30	33	—
		Ib	14,18	0,48	44,33	5,67	35,72	100,38	32	30	—
34	IIa	13,74	0,41	49,32	17,65	18,91	99,99	38	32	—	—
35	IIb	13,58	0,66	52,88	15,63	17,77	100,52	38	35	—	—
36	KR J	22,85	—	54,45	—	24,58	100,88	65	63	43	—
37	II	22,54	0,47	54,49	4,12	18,90	100,52	55	56	38	—
38	III	18,24	0,80	50,74	17,65	13,23	100,66	56	57	43	—
39	IV	18,88	0,70	46,88	27,17	6,71	100,29	46	46	—	—
40	V	17,62	1,20	44,47	32,02	4,38	99,69	45	50	—	—
41	VI	18,24	0,97	43,39	38,04	—	100,54	46	48	—	—

Diese Differenz dürfte sich je nach der Art der Schmelzen aus zwei Gründen ableiten lassen. Bei den reduzierten Schmelzen liegt die Ursache einerseits zwei-

fellos darin, daß das Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur teilweise und nicht, wie beabsichtigt, völlig bis zum metallischen Eisen reduziert wurde. Hierdurch ist natürlich ein höherer Gehalt an Sesquioxiden vorhanden, als berechnet war. Andererseits tritt gleichzeitig durch den Verlust an Eisenoxyd eine relative Erhöhung des Gehaltes an Siliciumdioxyd ein.

Bei den nicht reduzierten Schmelzen wird diese Änderung gleichfalls durch das Eisenoxyd bewirkt, diesmal aber in negativem Sinn; denn bei den hohen Temperaturen sublimiert ein Teil des Eisenoxids und schlägt sich an den Ofenwandungen nieder. Dieser Verlust, der je nach der Schmelzdauer bis zu einem Drittel der Gesamtmenge des Eisenoxids gehen kann, bewirkt aber naturgemäß wie oben eine relative Zunahme an Siliciumdioxyd.

Jedoch ist diese relative Zunahme an Siliciumdioxyd, wie schon die Tabelle zeigt, besonders stark bei den reduzierten Schmelzen; bei den kalkreichen macht sich der Einfluß dieser Veränderung nicht so stark geltend, da der Anteil des Bauxits an den Mischungen geringer ist. Bei den reduzierten Schmelzen war zu erwarten, daß sich Calciumcarbid in größeren Mengen bildete. Desgleichen war eine Bildung von Aluminiumcarbid zu erwarten. Diese Annahme wurde jedoch nicht bestätigt, Carbide konnten analytisch in den Schmelzen nicht nachgewiesen werden, nur an den Elektroden zeigte sich hier und da ein leichter Anflug von gelbem Aluminiumcarbid.

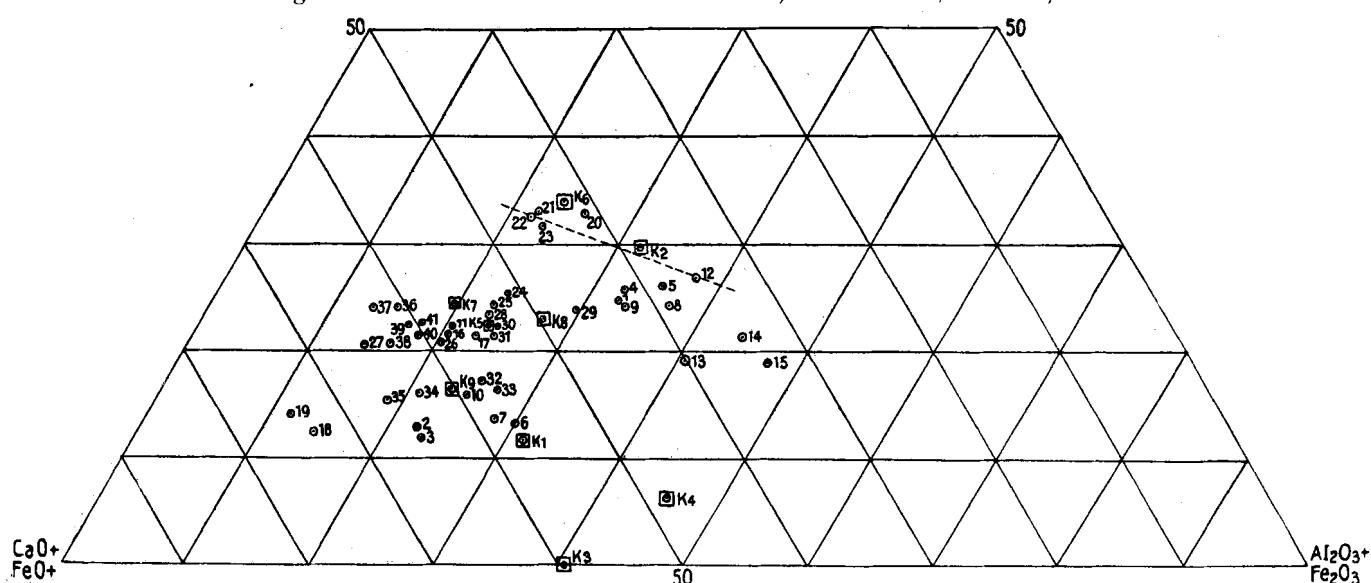
#### b) Die technischen und physikalischen Versuche.

K. Endell<sup>12)</sup> hatte auf Grund seiner Versuche die vermutlichen Grenzen angegeben innerhalb derer die

Tabelle Ib.  
Schmelzen nach K. Endell.  
Gewichtsprozente.

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	11,4	6,5	16,4	11,4	20,3	8,3	7,1	11,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,5	54,7	34,8	55,0	29,1	64,0	47,0	48,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	1,3	0,5	0,7	0,7	0,6	1,8	1,4
CaO	46,1	37,1	48,4	32,6	50,2	27,0	44,2	39,4
MgO	0,6	0,6	0,6	0,5	0,2	0,2	0,8	0,4
SO <sub>3</sub>	Sp.	0,1	Sp.	0,1	—	—	0,1	—
S	—	0,3	0,1	0,2	—	0,1	—	0,1
Glühverl.	—	—	0,8	0,2	0,1	—	0,2	—
	100,2	100,6	100,7	100,4	100,6	100,2	100,7	101,3

<sup>12)</sup> Zement 1919, S. 334 ff., Prot. 1919.



Schmelzen vom Charakter der Schmelzzemente liegen sollten (Diagramm 3, Tab. Ib).

Diese Angaben sollten gleichzeitig durch Bestimmung der Abbindefähigkeit nachgeprüft werden.

Tabelle Ic.  
Technische Schmelzzemente.  
Gewichtsprozente.

	I	II	III	IV	V
SiO <sub>2</sub>	9,65	11,34	10,00	5,00	10,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,30	38,17	37,80	39,00	43,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,35	6,31	0,20	15,10	
FeO	—	—	5,50	1,00	—
Fe	—	—	—	2,60	0,56
CaO	48,82	42,45	42,40	34,80	40,30
MgO	0,66	0,36	0,30	0,20	0,31
SO <sub>3</sub>	0,28	0,05	0,70	0,10	0,06
S	—	0,24	0,60	Sp.	0,07
TiO <sub>2</sub>	—	—	1,70	2,20	—
unlös.	—	1,12	Sp.	0,20	1,47
Glühverl.	—	—	0,30	—	0,15
	108,06	100,04	99,50	100,20	96,98

I. = N. de Tédesco, Beton u. Eisen 1922, S. 275.

II. = Müller (Kalkberge), wie oben beides ciment fondu.

III. = Troche-Christian, Beton u. Eisen 1923. Schwed. Produkt.

IV. = Hummel, Bauingenieur, 1924, S. 110, ciment electric.

V. = G. Nietzsche, Zement, 1923, S. 142, ciment fondu.

Zunächst wurde das spezifische Gewicht sämtlicher Schmelzen bestimmt (Tab. IIa). Es liegt ungefähr zwischen 3 und 3,5. Es wurde bestimmt im Pyknometer mit Wasser, eine Methode, die selbst bei Schnellbindern gut anwendbar ist.

Die erste Probe war die Abbindeprobe. 10 g wurden zunächst mit Wasser angerührt, das aus einer Bürette zugesetzt wurde. Auf diese Weise ergab sich zugleich der Wasserbedarf (Tab. Ia). Er betrug bei den Schmelzen im Durchschnitt 25—30 %. Verschiedene überschritten jedoch dieses Maß beträchtlich. Es waren dies alles ausgesprochene Schnellbinder oder Löffelbinder.

Hierbei zeigte sich, daß von allen Schmelzen lediglich K<sub>5</sub> I a u. I b, K<sub>9</sub> I a, II b und allenfalls noch KR II und III in Betracht kamen.

Tabelle IIa.

Analysen der Schmelzen in Molekularprozenten.

(Molekularprozente = prozentualer Gehalt an SiO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, R' O usw. bezogen auf die Summe aller Molekulargewichte der Komponenten.)

Laut. Nr.		SiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mol. Verh.			Spez. Gew.
							SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	K <sub>1</sub> I a	24,854	2,008	40,657	2,719	29,769	5	8	6	—
2	II a	12,932	3,668	60,934	8,395	14,073	2	10	3	3,3819
3	II b	12,014	1,640	63,227	8,872	14,236	4	21	7	3,3950
4	K <sub>2</sub> I a	25,811	1,538	40,291	5,249	27,126	3	5	4	3,6879
5	I b	26,156	2,055	36,686	2,578	32,530	9	12	11	3,2432
6	II a	13,264	3,864	52,843	9,663	20,369	1	4	2	3,4752
7	II b	13,849	2,068	55,893	11,493	16,794	1	4	2	3,3889
8	K <sub>3</sub> I a	24,261	0,945	37,945	5,958	30,891	2	3	3	3,3057
9	I b	24,295	1,236	41,223	3,390	29,851	3	5	4	3,1074
10	II a	16,024	0,872	58,201	12,871	12,098	2	7	3	3,4017
11	II b	22,410	3,716	53,394	10,094	10,431	4	10	3	3,3108
12	K <sub>4</sub> I a	26,957	1,063	34,213	1,887	35,879	3	4	4	3,4648
13	I b	19,396	0,983	39,412	3,625	36,584	6	13	13	3,8973
14	II a	21,386	2,873	31,765	14,896	29,082	2	3	4	3,5269
15	I b	18,893	1,091	32,782	15,661	31,626	6	11	14	3,5310
16	K <sub>5</sub> I a	21,175	0,890	56,580	4,658	15,698	5	14	5	3,2896
17	I b	21,554	1,028	54,590	3,647	19,187	7	18	7	3,1704
18	II a	12,592	1,162	72,150	7,119	6,979	1	6	1	3,3872
19	II b	14,133	0,911	73,240	6,564	5,152	1	6	1	3,3302
20	K <sub>6</sub> I a	33,152	0,577	40,564	5,704	20,003	4	5	3	3,1772
21	I b	33,110	0,829	44,188	4,418	17,454	3	4	2	3,0576
22	II a	32,566	0,777	45,103	7,066	14,487	3	4	2	3,1665
23	II b	31,921	1,035	44,220	7,803	15,020	3	4	2	3,1851
24	K <sub>7</sub> I a	25,543	0,863	50,171	3,387	20,034	1	2	1	3,1817
25	I b	24,833	1,184	51,714	3,024	19,867	1	2	1	3,3608
26	II a	21,135	0,701	58,115	7,045	13,004	1	3	1	3,3193
27	II b	20,364	1,018	63,987	7,181	7,449	3	9	2	3,5150
28	K <sub>8</sub> I a	23,296	0,836	52,835	5,923	17,846	4	9	4	3,2810
29	I b	23,866	0,307	46,029	3,492	26,304	4	8	5	3,1550
30	II a	22,660	0,921	52,725	8,768	15,442	4	9	4	3,3424
31	I b	21,375	0,741	53,568	8,300	16,018	2	5	2	3,3552
32	K <sub>9</sub> I a	17,261	0,309	57,018	1,726	23,685	2	7	3	3,1219
33	I b	16,557	0,467	55,801	2,509	24,666	2	7	3	3,1892
34	II a	16,132	0,408	62,684	7,848	13,129	2	9	3	3,3372
35	II b	15,544	9,634	65,077	6,755	11,995	2	9	3	3,3460
36	KR I	24,065	—	60,546	—	15,247	5	12	3	2,9956
37	II	23,918	0,419	62,183	1,651	11,833	2	5	1	2,9962
38	III	20,763	0,769	62,017	7,584	8,892	3	9	2	3,1240
39	IV	22,453	0,689	59,929	12,211	4,714	5	15	4	3,3665
40	V	21,743	1,231	58,884	14,975	8,167	5	15	4	3,4736
41	VI	22,743	1,017	58,300	17,940	—	3	7	2	3,6265

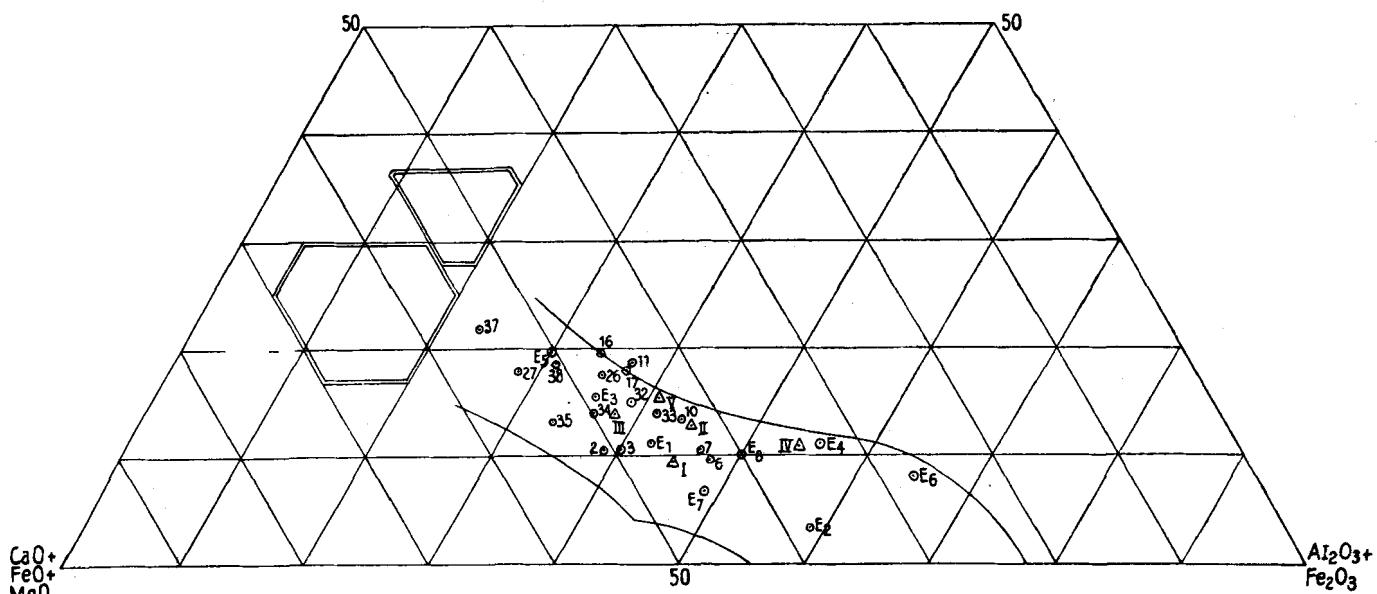


Diagramm 3: Gewichtsprozente der Schmelzen nach Endell und technischer Zemente. (Tabelle I b und I c.) Links seitlich Felder des Portlandzements und der Gießereiroheisenschlacken.

Bleibt man bei den Produkten von K<sub>1</sub> bis K<sub>4</sub> einige Prozente unterhalb des Bedarfs, so verhalten sie sich als Löffelbinder. Röhrt man sie glatt und stellt so den Bedarf fest, so zeigen sie nachträglich keine Bindefähigkeit mehr. Man könnte sie als „ersäuft“ bezeichnen. Überhaupt scheint eine bemerkenswerte Überschreitung des Wasserbedarfs stets einen schädlichen Einfluß auszuüben, eine Beobachtung, die sich auch bei den anderen Schmelzen bestätigt. Auch K<sub>6</sub> I a—II b, K<sub>7</sub> I a und I b, K<sub>8</sub> I a—II b zeigten das gleiche Verhalten wie die oben erwähnten. Es sind dies die Mehle, deren Analysenpunkte außerhalb der Grenzen nach dem Feld Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu liegen (Diagramm 1).

Die Schmelzen innerhalb der Grenzen K<sub>5</sub> I a + I b, K<sub>9</sub> I a—II b zeigen einen Wasserbedarf von 28—38 %, Werte, wie sie auch Endell für seine Produkte angibt.

Tabelle II b.  
Schmelzen nach Endell.  
Molekularprozente.

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	13,166	8,100	18,208	14,263	22,060	10,975	8,509	13,527
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,279	40,313	22,796	40,603	18,616	49,933	33,213	34,398
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,262	0,599	0,210	0,331	0,287	0,300	0,814	0,633
CaO	57,259	49,836	57,790	43,867	58,670	38,396	56,981	50,725
MgO	1,036	1,121	0,996	0,936	0,325	0,895	0,537	0,716
	100,002	99,969	100,000	100,000	99,958	99,999	99,999	99,999

Die Produkte, die nach dem Portlandzement-Feld einerseits und dem CaO-Feld andererseits zu liegen, zeigen einen Bedarf, der abnorm hoch ist, nämlich 45 bis 65 %. Es sind dies alles Produkte, die ausgesprochene Löffelbinder darstellen und niemals befriedigende Festigkeiten ergeben.

Tabelle II c.  
Technische Schmelzzemente.  
Molekularprozente.

	I	II	III	IV
SiO <sub>3</sub>	10,664	13,756	12,020	6,763
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,233	27,320	26,810	31,128
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,233	2,891	0,091	7,713
FeO	—	—	4,187	1,135
MgO	1,091	0,653	0,539	0,405
CaO	57,781	55,380	54,815	50,620
TiO <sub>2</sub>	—	—	1,539	2,240
	100,002	100,000	100,001	99,999

Tabelle III a.  
Tabelle der Modul.

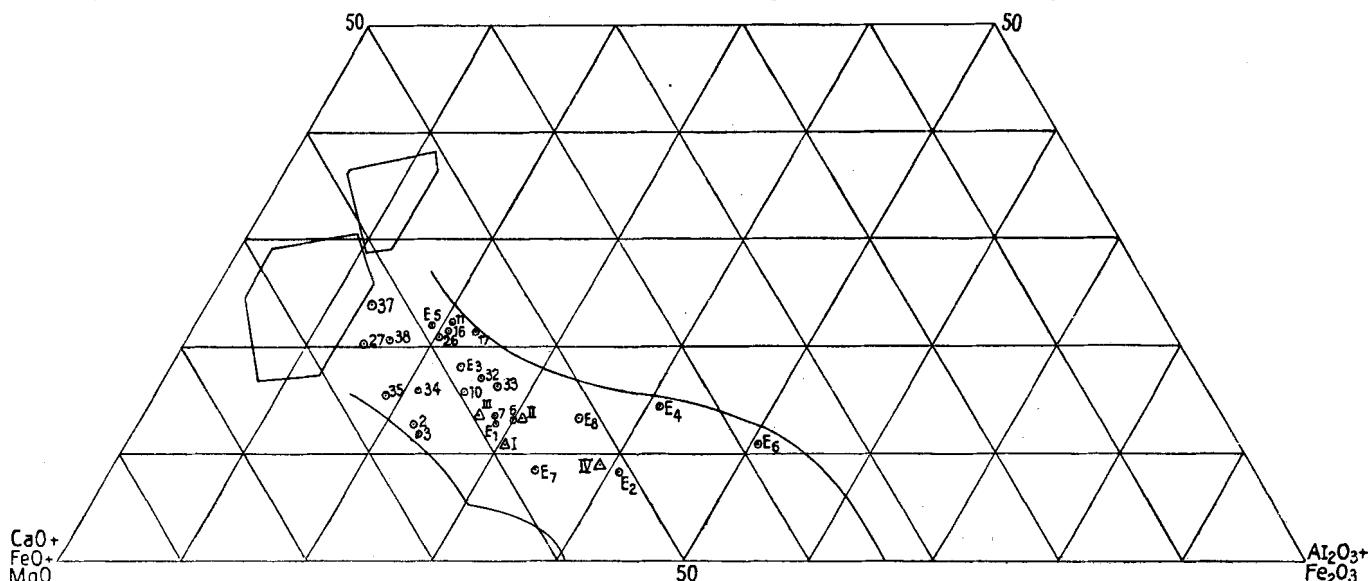
	Hydr. Mod.	Alum. Mod.	Bindemod.	Molverhältnis Si <sub>2</sub> O : CaO : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
K <sub>5</sub> I a	0,876	2,134	2,435	5 : 14 : 5
K <sub>5</sub> I a	0,814	3,327	4,087	7 : 18 : 7
K <sub>9</sub> I a	0,860	8,756	10,179	2 : 7 : 3
K <sub>9</sub> I b	0,806	6,300	7,813	2 : 7 : 3
K <sub>9</sub> II a	0,990	1,072	1,082	2 : 9 : 3
K <sub>9</sub> II b	0,140	1,137	0,997	2 : 9 : 3
KR II	1,206	4,587	3,803	2 : 5 : 1
KR III	1,049	0,750	0,714	3 : 9 : 2
E <sub>1</sub>	0,873	69,167	79,238	1 : 4 : 2
E <sub>2</sub>	0,602	42,077	69,942	2 : 13 : 10
E <sub>3</sub>	0,948	69,600	73,435	3 : 10 : 4
E <sub>4</sub>	0,493	78,570	159,280	5 : 9 : 8
E <sub>5</sub>	1,006	41,571	41,324	7 : 20 : 6
E <sub>6</sub>	0,573	106,670	285,890	3 : 10 : 13
E <sub>7</sub>	0,796	26,111	32,801	1 : 7 : 4
E <sub>8</sub>	0,648	34,786	53,665	2 : 7 : 5
△ I	0,849	8,904	9,536	1 : 6 : 3
△ II	0,767	6,049	7,887	1 : 4 : 2
△ III	0,970	189,000	194,880	1 : 4 : 2
△ IV	0,587	2,583	4,398	1 : 6 : 4

Diese abweichenden Produkte, sowie einige, die trotz ihrer Lage innerhalb des vermutlichen Zementfeldes keine Abbindung zeigten, wurden mit verschiedenen Lösungen behandelt, die den Abbindevorgang beeinflussen sollten.

Zunächst wurde  $\frac{1}{2}$  n-Natronlauge angewandt. Es zeigte sich, daß jene Schmelzen, die trotz ihrer Lage innerhalb der Grenzen nicht abbanden, mit  $\frac{1}{2}$  n-Natronlauge befriedigende Festigkeiten zeigten. Ähnliches, nur bei geringerer Festigkeitszunahme, ruft eine 2 %ige Lösung von Calciumchlorid hervor.

Da hier die Ergebnisse recht zufriedenstellend waren, wurden die gleichen Versuche mit den Produkten, die außerhalb der Grenzen lagen, angestellt. Auch hier blieb (Tab. I a) der Bedarf nahezu derselbe, jedoch auch das Ergebnis war dasselbe wie mit Wasser, nämlich keinerlei Erhärtung. Auch KR I—VI wurden auf Abbindung untersucht. Die Ergebnisse sollen später im Zusammenhang dargestellt werden. Nur eins sei vorweggenommen: die ersten Glieder dieser Reihen sind Löffelbinder.

Im Gegensatz zu dem die Abbindung begünstigenden Einfluß von Natronlauge usw. wurde in den Fällen, wo eine zu große Abbindegeschwindigkeit vorhanden war, eine Verzögerung versucht. Dies wurde durch Zuckerslösung erreicht. Die Anregung zu diesen Versuchen wurde



durch eine Mitteilung<sup>13)</sup> gegeben, in der nachgewiesen wurde, daß geringe Mengen von Zucker auf Portlandzement eine vernichtende Wirkung ausüben. In der Annahme, daß diese Wirkung dadurch hervorgerufen wird, daß sich Calciumsaccharate bilden, wie dies auch von Zulkowsky<sup>14)</sup>, Rebuffat<sup>15)</sup>, Heldt<sup>16)</sup> und Winkler<sup>17)</sup> angenommen wird, wurde zum Anröhren dieser kalkreichen Schmelzen eine Zuckerlösung verwendet, die im Liter  $\frac{1}{100}$  Mol. Rohrzucker enthielt. Da sich so gut wie keine Änderung ergab, wurde die Zuckermenge verdoppelt. Mit dieser Lösung sank der „Wasserbedarf“ um rund 20%; dementsprechend verlängerte sich auch die Abbindezeit. Die Festigkeit dagegen fiel nicht, sondern stieg im Gegenteil an. Da bei Zucker wohl eine Bindung von Calciumoxyd anzunehmen war, wurde auch mit  $\frac{1}{2}$  n-Salzsäure bei den kalkreichen Schnellbindern versucht, dabei trat aber keine Abbindung ein. Der „Wasserbedarf“ war hier um rund 7–8% gesunken.

Tabelle III b

Modul der Schmelzen, die nur mit  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$  abbinden.

	Hydr. Mod.	Alum. Mod.	Bindemod.	Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$
K <sub>1</sub> II a	1,029	1,061	1,030	2 : 3 : 10
K <sub>1</sub> II b	0,991	1,016	1,026	4 : 7 : 21
K <sub>2</sub> II a	0,730	1,328	1,819	1 : 2 : 4
K <sub>2</sub> II b	0,746	0,926	1,242	1 : 2 : 4
K <sub>3</sub> II a	0,780	0,596	0,764	2 : 3 : 7
K <sub>3</sub> II b	0,808	0,644	0,811	4 : 3 : 10
K <sub>7</sub> II a	0,888	1,181	1,331	1 : 1 : 3
K <sub>7</sub> II b	1,177	0,664	0,569	3 : 2 : 9
KR II	1,207	4,587	3,800	2 : 1 : 5

Die Schmelzen oberhalb der Grenzen erwiesen sich, wie gesagt, in gewisser Hinsicht als Schnellbinder. Sie wurden deshalb auch mit Zuckerlösung angerührt, aber ohne Erfolg. Demnach dürfte die mangelnde Abbindefähigkeit wohl auf Kalkmangel beruhen. Es wurde versucht, ob dem durch Anröhren mit einer Lösung von Calciumhydroxyd abzuheften wäre. Auch dieser Versuch war vergeblich.

Zur Prüfung auf Säurebeständigkeit wurden von allen abbindenden Schmelzen gut abgebundene Proben in Lösungen gelegt. Zur Verwendung kamen 10%ige Lösungen von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{KHSO}_4$ . Die Stücke in der Magnesiumsulfat-Lösung zeigten nach 8 Wochen keinerlei Änderung. Bis auf zwei, nämlich K<sub>9</sub> II b und KR III, blieben auch die Stücke in der Kaliumbisulfat-Lösung unverändert. Bei allen anderen war die Festigkeit anscheinend noch gestiegen. Die zersetzenen Stücke stammten von besonders eisenreichen Schmelzen. Es scheint, daß auch hier der Gehalt an Eisenoxyd nur bis zu einer gewissen Grenze gehen darf.

Diese qualitativen Versuche wurden zum Schluß noch durch Druckproben vervollständigt, die nach den Ansprüchen der Normen an Würfeln von 2 cm Seitenlänge ausgeführt wurden. Mit Normalsand im Verhältnis 1 : 3 gemagert und etwas mehr als dem theoretischen Wasserbedarf angemacht, wurden die Zemente mit 150 Schlägen in die Form eingeschlagen. Nach dreitägiger Lagerung an feuchter Luft wurden die Würfel aus den Formen entfernt. Die Druckproben wurden nach 3, 7, 14 und 28 Tagen ausgeführt, bei kombinierter Lagerung der Druck-

körper (Tab. IV). Da durch die Abweichung der Größe der Druckkörper von der normenmäßigen von 50 qcm Seitenfläche unter Umständen eine beträchtliche Abweichung der Festigkeitswerte möglich sein konnte, wurden mit einem normenmäßig geprüften Zement, Marke „Dyckerhoff-Doppel“, in dieser Richtung Untersuchungen angestellt. Die gefundene geringe Abweichung konnte bei der Ungenauigkeit der Materialprüfungsmethoden als innerhalb der Fehlergrenze angenommen werden.

Tabelle IV.  
Druckfestigkeiten.

	2 Tage	3 Tage	6 Tage	7 Tage	14 Tage	28 Tage
K <sub>5</sub> I a	—	117	—	166	186	194
K <sub>5</sub> I b	—	125	—	127,5	133	153
K <sub>6</sub> I a	—	80	—	55	105	113
K <sub>6</sub> I b	—	30	—	45	76	78,5
K <sub>9</sub> II a	—	145	—	130	125	192
K <sub>9</sub> II b	—	80	—	50	70	111
KR II	—	105	—	122	100	102,6
KR III	—	37,5	—	41	50	55
E <sub>1</sub>	—	—	—	484	—	583
E <sub>2</sub>	—	—	—	646	—	801
E <sub>3</sub>	—	—	—	305	—	422
E <sub>4</sub>	—	—	—	55	—	168
E <sub>5</sub>	—	—	—	382	—	474
E <sub>6</sub>	—	—	—	146	—	413
E <sub>7</sub>	—	—	—	610	—	718
E <sub>8</sub>	—	—	—	673	—	952
II	495	—	—	571	—	583
III	344	—	—	418	—	582
IV	—	535	558	—	665	680
V	448	—	—	501	—	707

## c) Die kristallographische Untersuchung.

Zu diesem Zweck wurden im ganzen von 19 Schmelzen Dünnschliffe angefertigt und untersucht, und zwar von: K<sub>2</sub> I a + II a, K<sub>3</sub> I b + II a, K<sub>4</sub> I a + II b, K<sub>5</sub> I a + II a, K<sub>6</sub> I a + II b, K<sub>7</sub> I a + II a, K<sub>8</sub> I a + II b, K<sub>9</sub> I a, I b + II a. Außerdem wurden von KR I—III und KR VI Pulverpräparate angefertigt.

Im allgemeinen zeigten alle Stücke ganz das Aussehen von blasigen Eisenschlacken. Bei einer Anzahl ließen sich teils mit bloßem Auge, teils mit der Lupe in den großen Blasenräumen deutlich Kristalle erkennen, die teilweise sehr schön ausgebildet waren. Anscheinend gehörten diese, der Kantenlänge und dem Winkel nach, in das reguläre System. Bei manchen erschienen im Bruch Stellen, die fast auf einen Aufbau aus regulären oder hexagonalen Tafeln schließen ließen.

Bei den Schmelzen K<sub>2</sub>—K<sub>6</sub> gelang es zuerst nicht, irgendeinen festen Anhalt zu gewinnen. Jedoch bei K<sub>6</sub> II a zeigten sich wohl ausgebildete Kristalle, die eine genauere Bestimmung zuließen (siehe Fig. 1). Es zeigten sich quadratische Querschnitte und rechteckige Längsschnitte. Charakteristisch war die Art der Schlackeneinschlüsse. Nach den Beobachtungen ergab sich, daß dieses „Mineral“ tetragonal war: Spaltisse senkrecht zu den Prismenflächen, schwache Doppelbrechung und prismatischer Aufbau. Fast alle zeigten dieselbe Art von Schlackeneinschlüssen; von den Endflächen zur Mitte ging ein großer konischer oder pyramidaler Einschluß und senkrecht auf den Prismenflächen standen kleinere Streifen.

Das optische Verhalten der Kristalle war abnorm. Niemals trat vollkommene Auslöschung ein, sondern bei der Drehung des Objektes erfolgte nur ein geringer Wechsel der Farbe. Dieses ganz unnormale Verhalten der zweifellos doppelbrechenden Kristalle war unverkennbar. Es mußten Verbindungen sein, die dem Gehlenit verwandtschienen.

<sup>13)</sup> Z. ang. Ch. 36, 53 [1923].<sup>14)</sup> T. I. Z. 1902, S. 1343.<sup>15)</sup> Gazz. Chim. Ital. 1889.<sup>16)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 94, 144 [1865].<sup>17)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 67, 444 [1856].

Diese Kristalle zeigten sich bei genauerer Untersuchung in allen anderen Schliffen. Dann traten weiter schmale Leisten und große Kristallskelette hervor. (Fig. 2). Auch diese zeigten das unnormalen Verhalten im polarisierten Licht bei gekreuzten Nikols, so daß kein

mußte derselben Gruppe angehören. Dazu kamen noch Leisten von hellbrauner, grünlicher oder dunkelblauer Farbe. Besonders zahlreich waren diese im Schliff von  $K_4$  Ia vertreten, welche Schlacke ausschließlich aus solchen Leisten aufgebaut war, die alle keine Auslöschung,

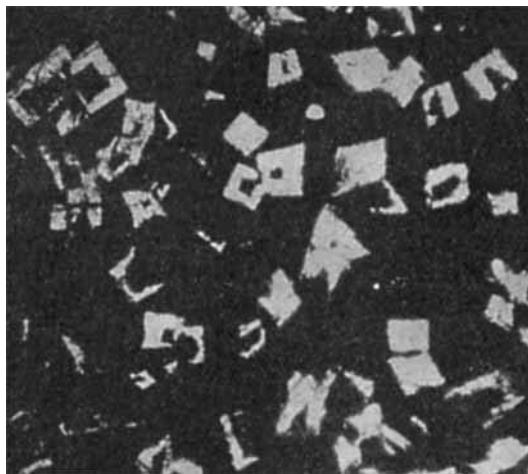


Fig. 1 =  $K_6$  IIa. Große Kristalle von „Melilith“ in dunkler, gläserner Grundmasse.

Zweifel aufkommen konnte: es mußten gleichfalls Verbindungen der Gehlenitgruppe sein. Die Kristallskelette zeigten tetragonalen Charakter; die Hauptäste standen zueinander senkrecht, während die Seitenäste unter einem Winkel von  $45^\circ$  auf diesen aufsaßen, somit auch zweifellos gehlenitähnliche Kristalle. Außer diesen farblosen großen Kristallen, Leisten und Kristallskeletten zeigten sich noch kleinere Kriställchen. Diese umsäumten oft die größeren Individuen, zum Teil saßen sie senkrecht auf den Wänden, in deren Innerem, oder sie waren in Nestern und Adern zusammengehäuft. Ihre Farbe war hellbraun bis dunkelrotbraun. Ihr optisches Verhalten war gleichfalls so unnormal wie bei den großen Kristallen; nur eine schwache



Fig. 3 =  $K_4$  Ia. Lediglich leistenförmige Kristalle von „Melilith“ in der farblosen, grünlichen und blauen Modifikation.

sondern nur geringe Verdunklung bei der Drehung zeigten. (Fig. 3.)

Es schien sich sonach um eine isomorphe Reihe chemisch recht verschiedener Körper zu handeln. Tatsächlich zeigte der Schliff von  $K_3$  II a große, zonar gebaute Kristalle, bei deren Aufbau alle drei Modifikationen beteiligt waren, wodurch der Zweifel an dem Isomorphismus dieser verschiedenenfarbigen Verbindungen behoben sein dürfte. Dem optischen Verhalten nach gehören sie, wie gesagt, der Gehlenitgruppe an.

Diese Gruppe hat nach Tschermak<sup>18)</sup> als ein Endglied den Åkermanit, als anderes den Gehlenit, ersterer von der Formel  $Ca_4Si_3O_{10}$ , letzterer  $Ca_3Al_2Si_2O_{10}$ .

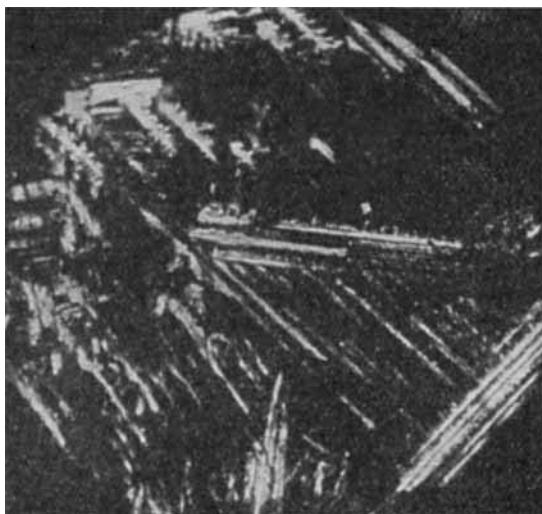


Fig. 2 =  $K_3$  Ia. Große Kristallskelette in gläserner Grundmasse.

Aufhellung trat bei der Drehung ein. Bei sehr starker Vergrößerung zeigten viele der Kriställchen, die im Inneren großer Querschnitte saßen, deutlich tetragonale Ausbildung: ein vierseitiges Prisma, dessen Fläche rechte Winkel bildeten, abgeschlossen von einer flachen vierseitigen Pyramide. Auch diese letzte Art von Kristallen

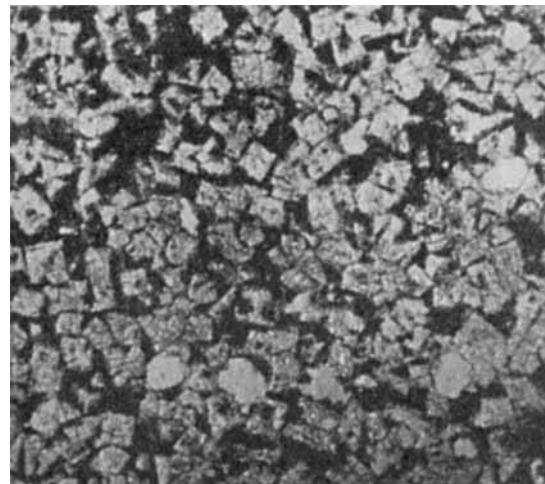


Fig. 4 = Typische technische Åkermanit-Schlacke.

Nach Winchell<sup>19)</sup> sind die Formeln  $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$  bzw.  $2 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , wobei  $MgO$  ersetzbar sei durch  $FeO$  und  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  durch  $Fe_2O_3$ , und außerdem noch  $K_2O$  und  $Na_2O$  in das Molekül mit eintreten können. Die

<sup>18)</sup> Lehrbuch der Mineralogie 1915, S. 567; Doelter, Handbuch der Mineralchemie, S. 933.

<sup>19)</sup> Chem. Ztbl. 1925, 632.

beiden Endglieder sind also schon für sich sehr schwankend in ihrer Zusammensetzung, Åkermanit ist optisch positiv, Gehlenit negativ. Durch isomorphe Mischung dieser schwankenden Endglieder ist also die Möglichkeit einer Unzahl chemisch sehr verschiedener Glieder der Gruppe gegeben, deren optische Eigenschaften auch dementsprechend schwanken.

Eine Anzahl dieser Körper ist wohl als Melilith zu bezeichnen. Die blauen und grünen Kristalle dürften durch Ersatz von CaO durch FeO, die gelben und braunen durch Ersatz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entstehen.

Sonst zeigten die Schlitte eine glasige Grundmasse von meist brauner oder olivbrauner Farbe. Hier und da, besonders bei eisenoxydreichem Schmelzen, zeigten sich Magnetitkristallchen und ähnliche Spinellkörper von tiefdunkelbrauner, -blauer, -grüner und -violetter Farbe.

Die Dünnschliffe der Schmelzen wurden mit einer technischen Hochofenschlacke, einer typischen Åkermanitschlacke (Fig. 4), verglichen. Die hier auftretenden Kristalle zeigten in optischem Verhalten, Aufbau und Spaltrissen, sowie Schlackeneinschlüssen, mit denen der Schmelzen eine weitgehende Übereinstimmung.

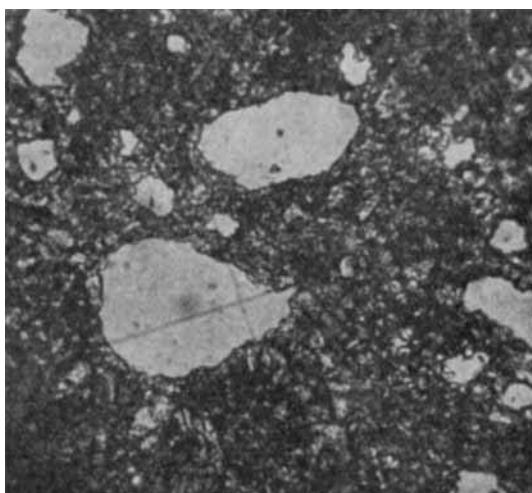


Fig. 5 = Portlandzement.

Weiter wurden Dünnschliffe von Portlandzement-Klinkern zum Vergleich herangezogen (Fig. 5). Diese Schlitte zeigten entgegen der Voraussetzung nicht nur keinen großen Unterschied, sondern eine recht große Ähnlichkeit mit den Schlitten der Schmelzen. Nester rotbrauner Kristalle und größere farblose Kristalle von ganz ähnlich optisch anomalem Verhalten, lagen in einer glasigen, braunen Grundmasse eingebettet. Sie zeigten weiter ganz ähnliche Spaltrisse und Einschlüsse wie bei den Schmelzen. Doch weiteres darüber an anderer Stelle.

Bei den abgeschreckten Schmelzen war lediglich die kristalline Ausbildung geringer; es zeigten sich nur feine Nadelchen und sehr kleine Querschlitze.

Der Wert der Doppelbrechung konnte nicht bestimmt werden, da in den Schlitzen, in denen die Querschnitte hinreichend groß waren, anscheinend durch Abkühlungs- spannungen, eine so unregelmäßige Auslösung auftrat, daß eine Messung ausgeschlossen war.

Mit der Änderung im chemischen Aufbau geht eine entsprechende im kristallographischen Bau Hand in Hand, die anscheinend durch die  $\text{SiO}_2$  bedingt ist, auch hierauf soll in anderem Zusammenhang genauer eingegangen werden.

### Auswertung der Ergebnisse.

#### 1. Die Lage des Zementfeldes.

In Diagramm 1 und 2 sind als Rechtecke die Punkte der Mischungen eingetragen. Die Analysen der zugehörigen Schmelzen ergeben sich aus Tabelle I a in Gewichtsprozenten, aus II a in Molekularprozenten. Im Diagramm sind der Übersicht wegen nur die laufenden Nummern angegeben. Diagramm 3 und 4 enthalten die normal bindenden und die mit NaOH bindenden Schmelzen (doppelter Kreis), mit E und laufender Nummer die Schmelzen nach Ende 11 (Tab. I b und II b), mit  $\Delta$  und römischen Zahlen die technischen Zemente (Tab. I c und II c). Die Grenzen, die K. Ende 11 in seiner schon öfter erwähnten Arbeit als die vermutlichen der Aluminatzemente angibt, sind in Diagramm 3 und, auf Molekularprozente umgerechnet, in Diagramm 4 eingetragen zusammen mit den entsprechenden Grenzen von Portlandzement und Gießereiroheisen-Schlacke.

Nach oben hin offen scheinen diese Grenzen allmählich über schnellbindende, an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  arme Schmelzen in das Gebiet der echten Portlandzemente überzugehen, ohne die scharfe Begrenzung, die nach den Seiten hin gegeben ist. Die obere, die nach dem Gebiet der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen, CaO-armen Schmelzen liegt, verläuft scharf, den Punkten 11, 16 und 17 nach, die gerade daraufliegen, zu schließen. Den Abbindeversuchen nach scheinen alle Produkte jenseits der Grenzen in keiner Weise abbindefähig zu sein, da selbst „anregende“ Lösungen keinen Einfluß haben. Daß solche Punkte oft dicht an der Grenze liegen, zeigt, daß die Trennung sehr scharf sein muß. Nach unten hin, gegen die CaO-reichen Schnellbinder, ist die Trennung nicht so klar wie oben.

Besonders interessant sind die Punkte 2, 3, 6, 7, 10, 11, 26 und 27. Trotz ihrer günstigen Lage innerhalb der Grenzen binden diese Schmelzen mit Wasser nicht ab. Obgleich die Summe der Sesquioxyde einem Aluminatzement entspricht, scheint infolge des zu großen Gehaltes an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  der Zement nicht sehr bindefähig. Ende 11<sup>20)</sup> hat gezeigt, daß die Ca-Ferrite nicht abbinden, wie auch Winkler (l. c.) schon früher nachwies.

Bei den Schmelzen KR I—VI (Tab. I a und II a), die zur Kontrolle dieser Ergebnisse ausgeführt wurden, war das Aluminiumoxyd durch steigenden Zusatz von Eisenoxyd verdrängt worden. KR VI enthält kein Aluminiumoxyd mehr. Die drei letzten Produkte dieser Reihe haben keine Abbindefähigkeit mehr.

Für die technische Herstellung ist hieraus zu schließen, daß das Eisen möglichst weitgehend entfernt werden muß, daß aber bei CaO-reichen,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -armen Zementen ein gewisser Prozentsatz von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  das Schnellbinden verhindert. Das gilt besonders für das Zwischengebiet zwischen dem Aluminat- und Portlandzementen, dessen Schmelzen wegen ihrer großen Abbindegeschwindigkeit kaum noch als Zemente in Betracht kommen. Immerhin läßt sie sich aber durch Zusätze soweit herabsetzen, daß sie für manche Verwendungszwecke vielleicht noch von Wert sind.

Nach den Ergebnissen von Ende 11 und den hier gemachten Erfahrungen dürften sich zwischen den Grenzen, wie jener sie angibt, ihrer ganzen Erstreckung nach brauchbare technische Zemente herstellen lassen, und zwar mit einem Gehalt von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bis zu 28—30% und  $\text{SiO}_2$ -Gehalt bis ungefähr 20%. Darüber hinaus liegt dann jenes Zwischengebiet. Innerhalb dieser Grenzen liegen auch die Punkte der technischen Zemente.

Um auf die molekulare Zusammensetzung schließen

<sup>20)</sup> Zement 1920, S. 349 ff.

zu können, wurden die Gewichtsprozente auf Molekularprozente umgerechnet. (Tab. II a—II c, Diagramm 2 und 4.) Auch die Grenzen von Portlandzement und Gießereiroheisenschlacke wurden in der ungerechneten Form eingetragen.

Vergleicht man die Diagramme des Systems  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  damit, so zeigt sich, daß die Grenzen des mutmaßlichen Feldes an ihrem Ursprung die drei kleinen Felder von  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  umschließen, die obere in den untersten Teil des Feldes  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  eintritt und dann weiter, das Feld  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ungefähr halbierend, in schwach gekrümmter Kurve gegen die beiden anderen Zementsfelder verläuft. Die untere Grenze verläuft innerhalb des obersten Teiles des Feldes  $\text{CaO}$ , dicht an der Grenze der Felder  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  hin, die somit innerhalb der Grenzen liegen, um gegen die unterste Ecke des Portlandzementfeldes auszustreichen.

Schon diese recht weiten Grenzen zeigen die Fülle von Möglichkeiten, die bei Bildung der Aluminatzemente gegeben ist. Hierzu kommen noch bei den technischen Zementen als integrierende Bestandteile  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Es dürfte sehr schwer sein, zu entscheiden, welche Verbindungen vorliegen, und diese scharf voneinander getrennt anzugeben.

In der Literatur sind mehrfach solche Verbindungen aus den Analysen errechnet und sogar der Anteil an der Schmelze angegeben worden. Diese Annahmen scheinen beim Vergleich mit dem Bild der Dünnschliffe der Schmelzen ziemlich kühn. Hier konnte diese Mannigfaltigkeit jedenfalls nicht beobachtet werden. Es müßte bei Anwesenheit verschiedener wohl definierter Verbindungen ein deutlicher Unterschied in den optischen Eigenschaften zu bemerken sein, das war aber hier nicht möglich. Beim Arbeiten mit reinen Chemikalien ist dies wohl der Fall, wie erst neuerdings wieder gezeigt wurde<sup>21)</sup>.

Bei der technischen Schmelze scheint dies aber ganz anders zu sein. Nach den Untersuchungen dieser Arbeit kristallisiert nur ein Körper sehr schwankender Zusammensetzung, der Melilith, der entsprechend seiner Analyse optisch positiv, negativ, ja nahezu isotrop sein kann. Dabei ist aber sein Aussehen und Verhalten so charakteristisch, daß kein Zweifel möglich war. Es ist zu vermuten, daß Verunreinigungen, besonders vielleicht der Gehalt an Titandioxyd, die Ausscheidung solcher melilitähnlicher Körper begünstigen. Der Rest besteht aus Glas und inerten Spinellkörpern.

Mit steigendem Gehalt an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scheint die Menge von Melilith zuzunehmen. Dies geht bis zu einem Optimum, bei dessen Überschreitung das Mehr von  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Bildung von mehr Glas oder neuen Kristallisationen bedingt. Dieses Optimum scheint bei  $K_1$  Ia und  $K_6$  IIa erreicht zu sein, die fast nur aus Kristallskeletten und Leisten bestehen und deren molares Verhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 4 : 4$  bzw.  $3 : 4 : 2$  ist und die ihrer Lage nach den größten Abstand vom Feld  $\text{CaO}$  haben (Diagramm 1 und 2). Die Verbindungslinie dieser beiden Punkte dürfte die Grenze der günstigsten Bildungsbedingungen für Melilith geben. Diesseits steht er allein, jenseits treten neue Körper auf.

Zwischen den Portlandzementen und Aluminatzementen liegt, wie gesagt, das Gebiet der kalkreichen Schnellbinder, die bei abnorm hohem Wasserbedarf nur geringe Festigkeiten haben. Ihr Gehalt an  $\text{CaO}$  übersteigt 54%, an  $\text{SiO}_2$  22%, an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  23—24%. Verdünnte Zuckerlösungen ( $1\text{Mol/l}$ ) verlängerten die Abbindezeit

etwas und verbesserten die Festigkeiten, die an und für sich gering sind.

Da bekanntlich Portlandzement mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt zum Schnellbinden neigt, die Aluminatzemente aber mit fallendem Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und steigendem an  $\text{CaO}$ , so scheint demnach zwischen beiden Zementen sich ein allmäßlicher Übergang ineinander zu vollziehen. Diese Annahme des Übergangs und der Verwandtschaft wird durch

## 2. die optischen Untersuchungen. ergebnisse

noch weiter gestützt.

Vergleicht man die Bilder der Dünnschliffe von Portlandzementklinkern mit denen der Schmelzen, so ergibt sich eine immerhin recht weitgehende Ähnlichkeit. Die Klinker stammten aus dem Werk Dyckerhoff und Söhne, Amöneburg. Es zeigten sich in den Klinkern zwei Arten von Kristallen. Die größeren, von oft quadratischem Querschnitt, hatten wie die Kristalle der Åkermanitschlacke und die der meisten Schmelzen im Innern einen großen, konischen Schlackenkern, Einschlüsse senkrecht zu den Wänden und ebensolche Spaltrisse. Die Doppelbrechung war gering, so daß die blaugrau schimmernden Kristalle bei der Drehung des Objektisches nur eine schwache Aufhellung zeigten, die ganzen Erscheinungen waren denen der Melilithkristalle der Schmelzen sehr ähnlich. Nach Dittler<sup>22)</sup>, wären sie als Belit aufzufassen. Alit, nach derselben Definition, konnte nicht festgestellt werden, ebenso kein Celit. Celit, der nach Dittler und anderen als dunkle, gelblich bis grünbraune, schlecht begrenzte Massen dazwischen liegt, war eindeutig zu erkennen. Bei starker Vergrößerung lösten sich diese Massen in rundliche Kristallkörper auf, die unter gekreuzten Nikols deutliche Doppelbrechung zeigten, jedoch analog der eisenhaltigen Modifikationen des Meliliths nie auslöschten, sondern nur etwas dunkler schieuen. Dieses ganze Verhalten des Belits und Celits war dem der verschiedenen Modifikationen des Meliliths und Åkermanits der Hochofenschlacke so ähnlich, daß sich der Eindruck ergeben mußte, daß hier ganz verwandte Körper vorlagen. Zumal bei Belit liegt die Möglichkeit durchaus nahe, daß er ein Verhalten wie der Åkermanit zeigt.

Als Folge der oben gemachten Feststellungen ergab sich also, daß im Grunde zwischen den Portland- und Aluminatzementen eine recht nahe Verwandtschaft besteht, die auch die Hochofenzemente<sup>23)</sup> mit einbezieht. Es soll nichts ausgesagt werden über den chemischen Bau dieser Kristallisationen, denn bei der stets so wechselnden chemischen Zusammensetzung der Zemente kann man keine wohlgegrundeten Schlüsse auf den chemischen Bau ziehen, ehe es nicht gelungen ist, diese fraglichen Bestandteile aus technischen Schmelzen und Sinterprodukten zu isolieren und analytisch den Nachweis zu führen.

Doch noch weiterhin ist diese Ähnlichkeit festzustellen, durch

## 3. die Vorgänge bei der Abbindung.

Es wurde angenommen, daß lediglich der glasige Anteil die Abbindung bedingte. Diese Annahme erwies sich bei der mikroskopischen Betrachtung insofern als richtig, als diese Teile die ersten Veränderungen zeigten. Dann aber wurden die kristallisierten Bestandteile an-

<sup>22)</sup> Doepler, Handbuch der Mineralchemie Bd. I, 2, S. 803.

<sup>23)</sup> Stahl und Eisen 1922, Bd. II, S. 1158 ff.

gegriffen, von diesen zunächst die eisenhaltigen Modifikationen. Die ganz farblosen Kristalle blieben vollkommen unangegriffen und lagen als klare Körnchen mit unveränderten Eigenschaften selbst in den Schlitzen 8 Wochen alter, fertig abgebundener Proben. Die Veränderungen, die beim Abbinden auftreten, sind ganz ähnlich wie bei Portlandzement. Ein Unterschied ist schwer oder kaum zu finden. Die hydrolytisch angegriffenen Körnchen umgeben sich mit einem Mantel feinster, nadeliger Kristallchen mit deutlicher Doppelbrechung und bilden so typische Sphärolithe. Hierbei verfilzen sich diese Nadelchen miteinander, wodurch wohl die Anfangsfestigkeit bedingt wird. Das Auftreten dieser Sphärolithe ist wohl als Abbindebeginn aufzufassen. Nur setzt dieser beim Anmachen mit dem nötigen Wasserbedarf zu dem zähen Brei wesentlich früher ein. Dies läßt sich aus den verschiedenen Versuchsbedingungen erklären. Bei dem mikroskopischen Präparat ist ein bedeutender Wasserüberschuß vorhanden, der den Bedarf um ein Vielfaches überschreitet. Vielleicht liegen hier die Verhältnisse in bezug auf den Wasserüberschuß ähnlich wie bei Gips, bei dem Le Chatelier eine Umkristallisation aus übersättigter Lösung annahm. Ähnlich ist wohl zur Abbindung eine mindestens gesättigte Lösung erforderlich, die bei großem Wasserüberschuß sich erst langsam oder gar nicht einstellt. Aus diesem Grund wurden auch die nicht bindenden Schmelzen, die mit Wasser wenig unterhalb des Bedarfs sich als schnellbindend erwiesen, als „ersäuft“ bezeichnet.

Als nächste und letzte Stufe zeigt sich die Bildung eines Gels, dessen Entstehung und weitere Einwirkung aber nicht genau beobachtet werden konnte; denn durch das Gel wurde das Präparat so trübe und dunkel, daß weder im durchfallenden noch im auffallenden Licht eine Beobachtung möglich war. Es muß angenommen werden, daß es Aluminiumhydroxyd ist, das aus den zerfallenden Verbindungen entsteht; denn legt man abbindende Stücke längere Zeit in Wasser, so bildet sich zunächst an der Oberfläche eine dünne Haut; dann treten zahlreiche weiße Flöckchen auf und zuletzt bildet sich auf der Gefäßwand ein fein kristalliner Überzug. Die qualitative Untersuchung ergab, daß diese Flocken tatsächlich Aluminiumhydroxyd waren und der Überzug Calciumcarbonat; die Lösung reagierte durch Calciumhydroxydgehalt deutlich alkalisch.

Um ein Bild von der Konstitution des abgebundenen Zements zu haben, wurden abgebundene Proben im Dünnenschliff untersucht. Die Sphärolithe, die primär entstehen und auch noch nach der Ausscheidung des Aluminiumhydroxyds unter diesem zu erkennen waren, waren restlos verschwunden, ebenso wie die glasige Grundmasse. Allein die Splitter der ganz hellen, farblosen Melilithe lagen noch wohlerhalten in der Masse. Die eisenhaltigen Modifikationen waren alle mehr oder minder stark angegriffen und getrübt. Unzerstört waren noch die Kristallchen der Spinellkörper. Diese Kristalltrümmer waren durch eine gleichmäßige, stark doppelbrechende Masse verbunden. Aus dieser Doppelbrechung mußte auf einen zweifellos kristallinischen Aufbau geschlossen werden. Diese Kristalle waren aber derart klein, daß selbst die stärkste Vergrößerung diese leuchtende Masse nicht auflösen konnte, wodurch eine nähere Definition ausgeschlossen war. Hiernach gibt sich von der Abbindung ungefähr folgendes Bild: Unter dem Einfluß des Wassers zersetzt sich zunächst die glasige Grundmasse. Es bilden sich hydratisierte Verbindungen, die als Sphärolithe die Körnchen umgeben und die sich mit ihren Kristallchen ineinander verfilzen, so die anfängliche Festigkeit bedingend. Mit fortschreitender Hydro-

lyse gehen Calciumhydroxyd und Aluminiumhydroxyd in Lösung, wohl auch etwas Kieselsäure. Mit steigender Sättigung der Lösung flocken durch die Anreicherung an Elektrolyten die Kolloide Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure aus und binden, nach Neutralisation mit Kalk, die Massen noch inniger. Gleichzeitig werden durch die alkalische Reaktion die leichter zersetzbaren Verbindungen angegriffen und beteiligen sich mit an der Reaktion. Da die Hydroxyde, desgleichen die Kieselsäure, in der äußerst reaktionsfähigen Gelform vorhanden sind, bilden sich neue, zunächst natürlich stark wasserhaltige Calciumsilicate und Calciumalumosilicate mit naturgemäß noch höheren Festigkeiten. Mit der Zeit werden diese das Wasser oder doch einen großen Teil davon abgeben, womit sich die Schwindung bei der allmählichen Erhärtung erklären ließe. Der Prozeß der Abbindung und Erhärtung hat dann seine letzte Phase erreicht.

Die Einwirkung der Natronlauge, die bei einer Reihe stark eisenhaltiger Produkte so günstige Ergebnisse zeigte, ist wohl als eine Art Aufschließung zu betrachten. Es haben sich hier Verbindungen gebildet, Calciumferrialuminate und Calciumferrialumosilicate, die anscheinend recht reaktionsträge sind. Es dürfte dabei zunächst Natrium das Calcium zum Teil verdrängen und so lösliche Verbindungen bilden, wobei gleichzeitig Calciumhydroxyd in Lösung geht. Dann wird der Prozeß sich weiterhin in ähnlicher Weise abspielen wie sonst.

Die Einwirkung der Zuckerlösung wird anders sein. Infolge des hohen Kalkgehalts und des niedrigen Tonerdegehalts scheinen diese Schmelzen recht reaktionsfähig zu sein. Die Zuckerlösung reißt unter Saccharatbildung einen Teil des freien Kalkes an sich, wodurch dann die ganze Reaktion weniger stürmisch wird. Ob dieser so gebundene Kalk noch einmal in Reaktion tritt, ist schwer zu entscheiden. Es ist aber zu vermuten, daß diese Saccharate gegenüber den neuen Hydraten labil sein werden, und daß sie somit ihren Kalk wieder in den Prozeß zurückgeben.

Das Bestehen der Erzzemente scheint der Ansicht von der Schädlichkeit eines hohen Eisenoxydgehaltes zu widersprechen. Es handelt sich aber in diesem Fall um Produkte, die mitten im Gebiet der Portlandzemente liegen. Wenn dann auch, wie in diesem Fall, das gesamte Aluminiumoxyd durch Eisenoxyd ersetzt wird, so kann das nie den Einfluß haben, wie bei Aluminatzement, da die Silikate und nicht die Aluminate die ausschlaggebende Rolle spielen. Mit den Aluminatzementen haben sie die große Beständigkeit gegen chemische Angriffe gemeinsam.

Nach den schon vorher erwähnten Untersuchungen auf Säurebeständigkeit zu schließen, darf der Eisenoxydgehalt ein Höchstmaß nicht überschreiten. Auch die Abbindefähigkeit wird mit steigendem Gehalt an Eisenoxyd herabgesetzt (Tab. I a und II a). Um diese Höchstgrenze von Eisenoxyd festzulegen und eine brauchbare Kennziffer zu erhalten, wurde bei allen abbindenden Schmelzen, den von Endell mitgeteilten Produkten und von den technischen Zementen das Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  errechnet, es soll hier als Aluminatmodul „Al. M.“ aufgeführt und für die Praxis vorgeschlagen werden (Tab. IV a und b). Die Betrachtung der Tabellen ergibt, daß diese Zahl nicht unter 2 sinken darf.

$$\text{Al. M.} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} > 2$$

Der hydraulische Modul ist keineswegs an enge Grenzen gebunden, sondern er kann, nach Tabelle IV a, gut zwischen 0,3 und 1,1 schwanken. Darüber hinaus entstehen Schnellbinder, wie KR II mit einem H. M. von 1,2

zeigt. Da dieser im allgemeinen eine kleine Zahl in engen Grenzen ist, soll hier als weitere Kennziffer für diese Zemente das Verhältnis von Al. M. zu H. M. als Bindemodul „B. M.“ vorgeschlagen werden. Nach Tabelle IV a und b kann diese Verhältniszahl entsprechend den Werten von Al. M. und H. M. sehr große Werte annehmen, wodurch ein empfindlicher Ausschlag entsteht. Es soll dabei dies Verhältnis stets größer als der Aluminatmodul sein.

$$B. M. = \frac{Al. M.}{H. M.} > Al. M. > 2$$

Die bei vorstehenden Versuchen erhaltenen Zemente änderten beim Altern leider ihre Abbindezeit. Ganz frisch banden sie normal in 1,5—2 Stunden ab. Nach ungefähr ein Vierteljahr sank diese Zeit auf rund 30 Minuten. Die Ursache dieser Änderung ist schwer festzustellen. Veränderungen durch Atmosphärlinen sind ziemlich ausgeschlossen, da die Zemente in gut schließenden Flaschen aufbewahrt wurden. Deshalb ist anzunehmen, daß mit der Zeit eine Umlagerung eintritt, die die Reaktionsfähigkeit erhöht und so die Abbindezeit verkürzt. Die Druckfestigkeiten sind recht gering (Tab. IV). Da es sich aber hier um eisenreiche Schmelzen handelt und, wie vorher gezeigt wurde, die Calciumferrite nicht abbinden, ist dies nicht allzu erstaunlich. Außerdem scheint die Lagerung unter Wasser nicht zuträglich zu sein, da bei einigen ein jäher Abfall nach der Wasserlagerung eintrat<sup>24)</sup>. Vermutlich wird dabei ein Teil des Kalkes und Aluminiumhydroxydes herausgelöst, wie sich auch bei einigen Proben bestätigte.

#### Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde auf Grund von Schmelzversuchen und deren analytischer und kristallographischer Auswertung gefunden:

1. Die Bauxite des Vogelsbergs lassen sich wie die französischen zur Darstellung von Schmelzzementen verwenden.

2. Als Feld dieser Zemente im Gibbsschen Dreieck ist, soweit aus den zu obigen Zwecke angestellten Untersuchungen entnommen werden kann, dasjenige anzunehmen, das K. Endell in seiner in den Protokollen des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten 1919 veröffentlichten Arbeit angibt.

3. Die Schmelze baut sich aus den Kristallen eines melilitähnlichen Körpers und einer glasigen Grundmasse auf, die entsprechend der Analyse der Schmelze beide variieren können. Das Abschrecken zeigte sich als von sehr geringem Einfluß.

4. Auf Grund optischer Untersuchungen und Lage und Verlauf der Grenzen wird auf nahe Verwandtschaft der Portland- und Aluminatzemente geschlossen. Getrennt scheinen sie nicht durch scharfe Grenzen, sondern es scheint ein allmäßlicher Übergang beider ineinander vorzuliegen über ein Gebiet zweifelhafter Produkte, die sowohl zur einen wie zur anderen Zementart gehören können.

5. Bei der Abbindung spielen sich ähnliche Vorgänge ab wie bei den Portlandzementen. Der Melilit beteiligt sich je nach seiner Zusammensetzung mit an den Reaktionen.

6. Die Säurebeständigkeit ist im allgemeinen recht hoch. Nur bei besonders eisenreichen Zementen zeigte sich nach achtwöchentlicher Lagerung in 10%iger Lösung von  $KHSO_4$  ein starker Angriff. Alle anderen Stücke, auch in 10%iger  $MgSO_4$ -Lösung, blieben unverändert. Anscheinend war sogar die Festigkeit noch gestiegen.

<sup>24)</sup> Gehler, Zement 1924, S. 160 ff.

7. Die Druckfestigkeit der Aluminatzemente läßt bei der Wasserlagerung nach.

Bei der Durchführung der vorstehenden Arbeit hatten wir uns bei Einzelfragen des Rates des Herrn Dr. Nietzsche in Frankfurt a. M., Privatdozent für Chemie und Technik der hydraulischen Bindemittel an der Technischen Hochschule in Darmstadt zu erfreuen.

Für die besondere Herstellung und Überlassung von Dynamidonformsteinen sind wir dem Dynamidonwerk Engelhorn & Co., Mannheim, für die Überlassung von Elektroden sind wir der Elektrodenfabrik Lessing & Co., Nürnberg zu Dank verpflichtet. [A. 198.]

## Die Bedeutung des Sublimats als Holzimprägnationsmittel.

Von R. FALCK und S. MICHAEL.

Aus dem Mykologischen Institut der Forstlichen Hochschule Hannover-Münden.  
(Eingeg. 19. Aug. 1925.)

#### Inhalt:

1. Einführung: Der mycocide Schutzwert und die Methode seiner Bestimmung.
2. Das chemische und physikalische Verhalten des Sublimats gegenüber der Faser.
  - a) Die Wirkung von Holz auf die Sublimatlösung.
  - b) Der chemische Zustand des Sublimats auf der Faser.
  - c) Über die Auswaschbarkeit des Sublimats aus der Faser.
  - d) Die Wirkung von Zusätzen auf den chemischen Zustand und die Adsorption.
3. Diskussion.

Das Sublimat ist eines der ältesten, wirksamsten und in der Medizin seit früher Zeit am meisten verwendeten Desinfektionsmittel. Diesem Umstande verdankt es auch zum großen Teil seine frühe und weit verbreitete Anwendung als Holzschutzmittel. Das Sublimat kann aber für die moderne Imprägnationstechnik nicht in Frage kommen, weil es die Kessel zu stark angreift und sich auch nicht gleichmäßig im Holze verteilen läßt. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als die Sublimatränkung der Hölzer in hölzernen oder steinernen Behältern ohne Verwendung von Druck und Vakuum durchzuführen, ein Verfahren, das verhältnismäßig lange Zeit und viel Raum erfordert. Es muß auch gleich vermerkt werden, daß es trotz des langsamen Eindringens auch bei langer Einlagerung nicht gelingt, das Sublimat in tiefere Schichten einzuführen.

Für die Beurteilung des Wertes eines Holzschutzmittels kommen einerseits sein mycocider Wert und sein Preis in Betracht, anderseits die sonstigen, für den Stofftypischen Eigenschaften. Es kann auf diesem Gebiet nicht etwa wie bei der Medizin in Frage kommen, Mittel von spezifischer Wirkung unabhängig von der Preisfrage herzustellen (Salvarsan!), sondern ein solches Mittel muß in größeren Mengen zur Verfügung stehen und so billig sein, daß die Kosten des ganzen Schutzverfahrens die Konkurrenzfähigkeit des so behandelten Holzes mit anderen Stoffen (Eisen) nicht ausschließt.

### 1. Der mycocide Schutzwert und die Methode seiner Bestimmung.

Zunächst kommt also der mycocide Wert in Betracht. Die erste Methode, sich Aufschluß über die Wirkung von Holzschutzmitteln zu verschaffen, ist die statistische. Solche Statistiken über die Lebensdauer, z. B. der nach bestimmten Verfahren getränkten Masten, werden von den Postverwaltungen und einzelnen anderen Verwaltungen geführt. Der Wert dieser statistischen Ergebnisse darf je-